

## USE OF Cu-PHTHALOCYANINE SULFONAMIDES AS A DYE FOR WRITE-ONCE OPTICAL DATA STORAGE MEANS

**Patent number:** WO0075922

**Publication date:** 2000-12-14

**Inventor:** BRUDER FRIEDRICH-KARL (DE); RICHTER ROLF (DE); HAESE WILFRIED (DE); STAWITZ JOSEF-WALTER (DE); VESPER REINER (DE); BERNETH HORST (DE)

**Applicant:** BAYER AG (DE); BRUDER FRIEDRICH KARL (DE); RICHTER ROLF (DE); HAESE WILFRIED (DE); STAWITZ JOSEF WALTER (DE); VESPER REINER (DE); BERNETH HORST (DE)

**Classification:**

- **international:** C09B47/26; G11B7/248; C09B47/04; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24; B41M5/26; C09B47/24; C09B47/26

- **european:** C09B47/26; G11B7/248

**Application number:** WO2000EP04968 20000531

**Priority number(s):** DE19991025712 19990607

**Also published as:**

- EP1190418 (A1)
- CA2375669 (A1)
- EP1190418 (B1)

**Cited documents:**

- DE4310917
- EP0519395
- US5489330
- US4379710
- JP5069673

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO0075922

The invention relates to a write-once optical data storage means while using Cu-phthalocyanine sulfonamides as a dye, especially for CD-R, and to the application of the above-mentioned dyes onto a polymer substrate (especially polycarbonate) by means of spin coating.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/75922 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B 47/24, B41M 5/26, C09B 47/26

G11B 7/24,

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; D-51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04968

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Mai 2000 (31.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 25 712.4 7. Juni 1999 (07.06.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BRUDER, Friedrich-Karl [DE/DE]**; Bodelschwinghstrasse 20, D-47800 Krefeld (DE). **RICHTER, Rolf [DE/DE]**; Heymannstrasse 67, D-51373 Leverkusen (DE). **HAESE, Wilfried [DE/DE]**; Osenauerstrasse 32, D-51519 Odenthal (DE). **STAWITZ, Josef-Walter [DE/DE]**; Am Hagen 1, D-51519 Odenthal (DE). **VESPER, Reiner [DE/DE]**; Am Gemeindeberg 13, D-42799 Leichlingen (DE). **BERNETH, Horst [DE/DE]**; Erfurterstrasse 1, D-51373 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF Cu-PHTHALOCYANINE SULFONAMIDES AS A DYE FOR WRITE-ONCE OPTICAL DATA STORAGE MEANS

**WO 00/75922 A1**

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON Cu-PHTHALOCYANINSULFONSÄUREAMIDEN ALS DYE FÜR EINMAL BE-SCHREIBBARE OPTISCHE DATENSPEICHER

(57) Abstract: The invention relates to a write-once optical data storage means while using Cu-phthalocyanine sulfonamides as a dye, especially for CD-R, and to the application of the above-mentioned dyes onto a polymer substrate (especially polycarbonate) by means of spin coating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen einmal beschreibbaren optischen Datenträger unter Verwendung von Cu-Phthalocyaninsulfonsäureamiden als Farbstoff, insbesondere für CD-R, sowie die Applikation der oben genannten Farbstoffe auf ein Polymersubstrat (insbesondere Polycarbonat) durch Spin-Coating.

**Verwendung von Cu-Phthalocyaninsulfonsäureamiden als Dye für einmal beschreibbare optische Datenspeicher**

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen einmal beschreibbaren optischen  
5 Datenträger unter Verwendung von Cu-Phthalocyaninsulfonsäureamiden als Farbstoff, insbesondere für CD-R, sowie die Applikation der oben genannten Farbstoffe auf ein Polymersubstrat (insbesondere Polycarbonat) durch Spin-Coating.

Die einmal beschreibbare Compact Disk (CD-R) erlebt in letzter Zeit ein enormes  
10 Mengenwachstum bei gleichzeitigem Preisverfall. Die Hauptkomponente der Herstellkosten stellt der informationstragende Farbstoff (Dye) dar. Stand der Technik ist die Verwendung von teuren, speziell für die spektralen Anforderungen und die Anforderungen an die Löslichkeit synthetisierten Cyanin-, Phthalocyanin- und Azo-farbstoffsystmen.

15

In der Patentliteratur wird z.B. die Notwendigkeit zur Verwendung solch aufwendig modifizierter Phthalocyanin-Farbstoffe mit folgenden Argumenten begründet:

- Spezielle Substituenten verhindern die Bildung von Farbstoff-Assoziaten in dünnen Filmen. Assoziate verändern das Absorptionspektrum für Anwendungen als optischer Datenspeicher negativ (US 5124067).
- Spezielle Substituenten verhindern die Kristallisation der Farbstoffe in dünnen Filmen. Kristallite verändern die Schichthomogenität für die Anwendung als optischer Datenspeicher negativ ( EP-A2-519419).
- 25 • Nur spezielle Substituenten ermöglichen die Löslichkeit der allgemein schwer löslichen Phthalocyanine in solchen Lösungsmitteln, die bei der Applikation durch Spin-Coating auf ein Kunststoffsubstrat (vornehmlich Polycarbonat) die Groovestruktur des spritzgegossenen Kunststoffsubstrates nicht zerstören (US 5124067).
- 30 • Zentralatome mit großem Atomradius (Pd, Pt, Rh, Ru, In, VO) müssen verwendet werden, um einen möglichst hohen Brechungsindex bei der Schreib- und Lese-

wellenlänge (780 – 820 nm) zu erreichen, was eine hohe Signalmodulation für die Anwendung als CD-R garantiert (EP-A1-0513370).

- Spezielle Substituenten und Zentralatome ermöglichen eine hohe molare Extinktion (>200000). Diese hohe molare Extinktion ist notwendig für eine der CD-R Spezifikation genügende hohe Modulation des Lesesignals (US 5124067).
- Das Patent EP-A1-519395 (Eastman Kodak Co.) beschreibt Metall-Phthalocyaninfarbstoffe mit bestimmten Sulfonamidgruppen ( $\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ ) für einmal beschreibbare optische Datenspeicher.
- Das Patent JP-A-05177946 (Taiyo Yuden) beschreibt bestimmte Sulfonamid-Derivate eines Zink-Phthalocyaninfarbstoffes als Informationsschicht für optische Datenspeicher. Der Farbstoff soll in Alkohol und Cellosolve löslich sein.

Derart hochspezialisierte Farbstoffsysteme sind teuer und verhindern daher eine preisgünstige Herstellung von z.B. einmal beschreibbaren Compact Disc's (CD-R).

Aufgabe der Erfindung ist demnach die Bereitstellung eines einfach zu synthetisierenden Phthalocyaninfarbstoffs, der die hohen Anforderungen (wie Lichtstabilität, günstiges Signal-Rausch-Verhältnis, schädigungsfreies Aufbringen auf das Substratmaterial, u.ä.) für die Verwendung als Informationsschicht in einem einmal beschreibbaren optischen Datenträger (vornehmlich CD-R) erfüllt. Dadurch könnte dieser Farbstoff deutlich billiger hergestellt werden und erlaubt daher eine kostengünstigere Herstellung.

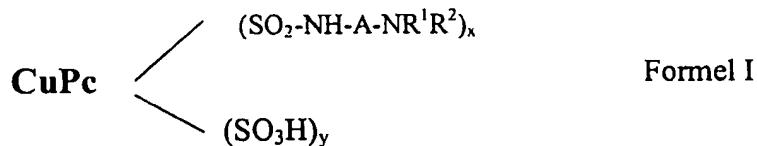
Gegenstand der Erfindung ist daher ein einmal beschreibbarer optischer Datenträger enthaltend ein transparentes Kunststoffsubstrat auf dessen Oberfläche eine beschreibbare Informationsschicht und gegebenenfalls eine Reflektionsschicht aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass in der beschreibbaren Informationsschicht mindestens ein Phthalocyaninfarbstoff der allgemeinen Formel I enthalten ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Formteils aus einem transparenten Substrat auf dessen Oberfläche eine beschreibbare Informations-

schicht, enthaltend einen Farbstoff, aufgebracht ist, wobei der Farbstoff einen Phthalocyaninfarbstoff der allgemeinen Formel I enthält und mit einem Lösungsmittelgemisch gearbeitet wird.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Phthalocyaninfarbstoffe der Formel I, besonders Sulfonamidgruppen-haltigen Kupferphthalocyaninfarbstoffen der Formel I in optischen Datenträgern.

- Die erfindungsgemäßen Phthalocyanin-Farbstoffe können nach folgender Formel (I) 10 dargestellt werden:



worin

CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,

- 15 A für ein gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub> – Alkylen wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen steht,

- 20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> – Alkylen wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, insbesondere für substituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> – Hydroxyalkyl sowie für unsubstituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> – Alkyl stehen,

- 25 oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, z.B. S, N oder O enthält,

- x für 2,0 bis 4,0 steht,

y für 0 bis 1,5 steht und

die Summe von x und y 2,0 bis 4,0, bevorzugt 2,5 bis 4,0 beträgt.

5 Mischungen der oben genannten Farbstoffe können ebenfalls eingesetzt werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträgers wird durch Spin Coating des Farbstoffs selbst oder in Kombination mit anderen Farbstoffen oder mit geeigneten Lösungsmitteln auf ein transparentes Substrat erreicht. Für das Coating wird der Farbstoff mit oder ohne Additive in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst, so dass der Farbstoff 100 oder weniger Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile Lösungsmittel ausmacht. Anschließend kann diese primäre Farbstofflösung mit einem weiteren geeigneten Lösungsmittel verdünnt werden, so dass der Farbstoff 20 oder weniger Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile Lösungsmittel ausmacht. Die beschreibbare Informationsschicht wird danach bei reduziertem Druck durch Sputtern oder Aufdampfen metallisiert und anschließend mit einem Schutzlack versehen.

20 Die Substrate können aus optisch transparenten Kunststoffen hergestellt sein, die, wenn notwendig, eine Oberflächenbehandlung erfahren haben. Bevorzugte Kunststoffe sind Polycarbonate und Polyacrylate, sowie Polycycloolefine.

25 Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische für das Aufcoaten des Farbstoffes werden einerseits nach ihrem Lösungsvermögen für den Farbstoff und andererseits nach einem minimalen Einfluss auf das Substrat ausgewählt. Lösungsmittel die ein gutes Lösungsvermögen für die erfindungsgemäßen Farbstoffe besitzen sind z.B. Benzylalkohol, essigsäures Wasser oder fluorierte Alkohole. Geeignete Lösungsmittel die einen geringen Einfluss auf das Substrat haben sind Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Cellosolve, Ketone. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Diacetonalkohol, Tetrachloroethan, Dichlormethan, Diethylether, Dipropylether,

Dibutylether, Methylcellosolve, Ethylcellosolve, 1-Methyl-2-propanol, Methyl-ethylketon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, Hexan, Cyclohexan, Ethylcyclohexan, Oktan, Benzol, Toluol, Xylol. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe und Alkohole, da sie den geringsten Einfluss auf das Substrat ausüben.

5

Besonders geeignet für die erfindungsgemäßen Farbstoffe sind Lösungsmittelgemische aus Benzylalkohol, essigsaurem Wasser oder fluorierten Alkoholen mit oben genannten Lösungsmitteln. Besonders bevorzugt ist dabei die Herstellung zunächst einer Lösung in Benzylalkohol, essigsaurem Wasser oder fluorierten Alkoholen und anschließender Verdünnung mit einem der oben genannten Lösungsmittel.

10

Geeignete Additive für die beschreibbare Informationsschicht sind Stabilisatoren, Netzmittel, Binder, Verdünner und Sensibilisatoren.

15

Die Reflektionsschicht kann aus jedem Metall bzw. jeder Metallegierung, die üblicherweise für beschreibbare optische Datenträger benutzt werden, hergestellt sein. Geeignete Metalle bzw. Metallegierungen können aufgedampft und gesputtert werden und enthalten z.B. Gold, Silber, Kupfer und deren Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen.

20

Der Schutzlack über der Reflektionsschicht kann aus UV-härtenden Acrylaten bestehen.

25

Eine Zwischenschicht, die die Reflektionsschicht vor Oxidation schützt, kann ebenfalls vorhanden sein.

30

Der erfindungsgemäße beschreibbare optische Datenträger kann vorbeschriebene Read Only Memory (ROM) Bereiche enthalten, wie in US 4940618 (Taiyo Yuden) beschrieben. Die Oberfläche des Substrates kann eine separate, durch Wärme deformierbare Schicht enthalten, wie in US 4990388 (Taiyo Yuden) beschrieben.

**Beispiele**

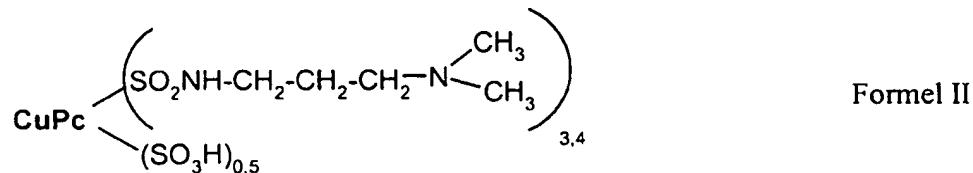
Die folgenden präparativen Beispiele zeigen die Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe.

5

**Beispiel 1**

138 g Kupferphthalocyanin werden unter Röhren in 700 g Chlorsulfonsäure einge-  
tragen. Die Mischung wird in 1 Stunde auf 136°C – 138°C erwärmt und 6 Stunden  
10 bei 136°C – 138°C gehalten. Man kühlt auf 85°C, lässt während 2 Stunden bei  
85°C – 90°C 130 g Thionylchlorid zulaufen und röhrt 4 Stunden bei 90°C nach.  
Nach Abkühlen auf 20°C – 30°C wird die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus  
1 l Wasser und 1 kg Eis ausgetragen. Durch Zugabe von Eis wird weiterhin bei ca.  
0°C gehalten. Das ausgefällte Sulfochlorid wird abgesaugt, mit ca. 1 l Eiwasser ge-  
15 waschen und trockengesaugt. Der feuchte Nutschkuchen (ca. 600 g) wird in ein Ge-  
mischt aus 250 ml Wasser und 250 g Eis eingetragen und bei 0°C mit 10 %iger  
Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 gestellt. Dann lässt man 100 g 1-Amino-3-di-  
methylaminopropan zulaufen, wobei der pH-Wert auf ca. 10,5 steigt. Man lässt unter  
Erwärmen auf 20°C nachröhren, hält 1 Stunde bei 20°C, heizt auf 40°C und röhrt 1  
20 Stunde bei 40°C nach. Während der ganzen Zeit hält man mit 10 %iger Natronlauge  
den pH bei ca. 10. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, stellt mit verdünnter  
Schwefelsäure auf pH 8,5, saugt ab, wäscht mit 1 l Wasser in Portionen und trocknet  
bei 60°C – 80°C i. Vak.

25 Man erhält 269 g Farbstoff, der in Form seiner freien Säure der ungefähren Formel II entspricht.

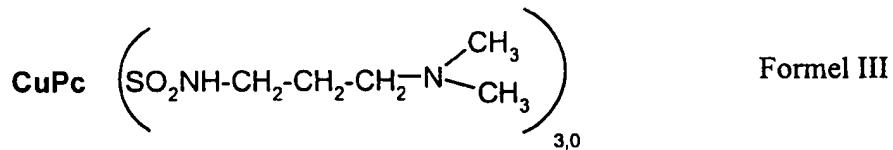


**Beispiel 2**

138 g Kupferphthalocyanin werden unter Röhren in 560 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Mischung wird in 1 Stunde auf 110°C – 112°C erwärmt und 5 Stunden bei 110°C – 112°C gehalten. Man kühlt auf 85°C, lässt während 2 Stunden bei 85°C – 90°C 85 g Thionylchlorid zulaufen und röhrt 3 Stunden bei 90°C nach. Nach Abkühlen auf 20°C – 30°C wird die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 1 l Wasser und 1 kg Eis ausgetragen. Durch Zugabe von Eis wird weiterhin bei ca. 0°C gehalten. Das ausgefällte Sulfochlorid wird abgesaugt, mit ca. 1 l Eiwasser gewaschen und trockengesaugt. Der feuchte Nutschkuchen (ca. 740 g) wird in ein vorgelegtes Gemisch aus 840 ml Eiwasser und 160 g 1-Amino-3-dimethylaminopropan innerhalb von 1 Stunde unter Kühlen eingetragen. Die Temperatur darf dabei ansteigen und wird am Ende des Eintrages zunächst auf 40°C, dann auf 70°C angehoben. Man hält 1 Stunde bei 70°C, saugt ab, wäscht mit 1 l warmem Wasser in Portionen und trocknet bei 60°C – 80°C i. Vak.

Man erhält 252 g Farbstoff, der in Form seiner freien Säure der ungefährnen Formel III entspricht.

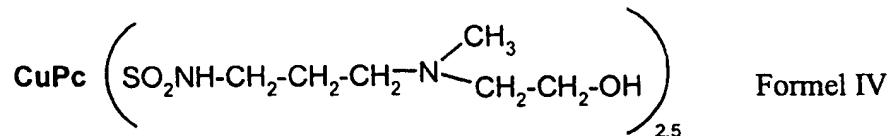
20

**Beispiel 3**

138 g Kupferphthalocyanin werden 1 Stunde unter Röhren in 500 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Mischung wird in 1 Stunde auf 100°C – 102°C erwärmt und 6 Stunden bei 100°C – 102°C gehalten. Man kühlt auf 80°C, lässt während 2 Stunden bei 80°C 150 g Thionylchlorid zulaufen und röhrt 4 Stunden bei 80°C nach. Nach Abkühlen auf 20°C – 30°C wird die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 1 l Wasser und 1 kg Eis ausgetragen. Durch Zugabe von Eis wird weiterhin bei ca. 0°C

gehalten. Das ausgefällte Sulfochlorid wird abgesaugt, mit ca. 1 l Eiwasser gewaschen und trockengesaugt. Der feuchte Nutschkuchen (ca. 600 g) wird in ein vorgelegtes Gemisch aus 700 ml Eiwasser und 160 g N-Methyl-N-(3-aminopropyl)-ethanolamin innerhalb von 1 Stunde unter Kühlen eingetragen. Die Temperatur darf dabei ansteigen und wird am Ende des Eintrages zunächst auf 40°C, dann auf 70°C angehoben. Man hält 1 Stunde bei 70°C, saugt ab, wäscht mit 1 l warmem Wasser in Portionen und trocknet bei 60°C – 80°C i. Vak.

Man erhält 256 g Farbstoff, der in Form seiner freien Säure der ungefährnen Formel IV entspricht.



Die Substituenten garantieren eine Löslichkeit von über 50 % in Benzylalkohol, sowie eine hohe Löslichkeit in essigsaurer Wasser.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung weiter.

#### Beispiel 4

Es wurde bei Raumtemperatur eine 37.5 % Lösung des Farbstoffes in Benzylalkohol hergestellt. Diese Stammlösung wurde mit Diacetonalkohol auf eine 7.5 % Farbstofflösung verdünnt. Diese Lösung wurde mittels Spin Coating auf ein pregrooved Polycarbonat Substrat appliziert. Das pregrooved Polycarbonat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Die Dimensionen der Disk und der Groovestruktur entsprachen denen, die üblicherweise für CD-R verwendet werden. Die Disk mit der Farbstoffschicht als Informationsträger wurde mit 100 nm Gold bedampft. Anschließend wurde ein UV-härtbarer Acryllack durch Spin Coating appliziert und mittels einer UV-Lampe ausgehärtet. Mit einem kommerziellen Testschreiber für CD-R (Pulstec

OMT 2000 x 4) wurde z.B. bei 12 mW Schreibleistung und einfacher Schreibgeschwindigkeit (1.4 m/s) beim Auslesen der Information eine Modulationshöhe von 47 % (30 % bis 70 % ist CD-R Spezifikation) für das 3T Signal und 69 % (> 60 % ist CD-R Spezifikation) für das 11T Signal. Die Reflektivität im Groove und auf dem Land betrug vor dem Schreiben 72 % bzw. 75 %. Die Spezifikation für CD-R fordert > 65 %. Die molare Extinktion des Farbstoffs beträgt, gemessen in Benzylalkohol, ca. 100 000 1/(mol cm) bei einem  $\lambda_{\max}$  von 690 nm und ist damit deutlich niedriger als die in US 5124067 angegebene molare Extinktion von > 200000 1/(mol cm), die für einen Dye für optische Datenspeicher wünschenswert sein soll.

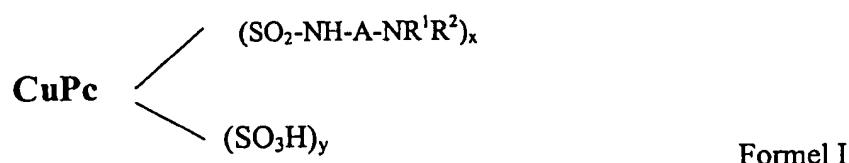
10

#### Beispiel 5

Es wurde bei Raumtemperatur eine 37.5 % Lösung des Farbstoffes in Benzylalkohol hergestellt. Diese Stammlösung wurde mit Diacetonalkohol auf eine 7.5 % Farbstofflösung verdünnt. Diese Lösung wurde mittels Spin Coating auf ein pregrooved Polycarbonat Substrat appliziert. Das pregrooved Polycarbonat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Die Dimensionen der Disk und der Groovestruktur entsprachen denen die üblicherweise für CD-R verwendet werden. Die Disk mit der Farbstoffschicht als Informationsträger wurde mit 100 nm Silber bedampft. Anschließend wurde ein UV-härtbarer Acryllack durch Spin Coating appliziert und mittels einer UV-Lampe ausgehärtet. Mit einem kommerziellen Testschreiber für CD-R (Pulstec OMT 2000 x 4) wurde z.B. bei 15 mW Schreibleistung und zweifacher Schreibgeschwindigkeit (2.8 m/s) beim Auslesen der Information eine Modulationshöhe von 41 % (30 % bis 70 % ist CD-R Spezifikation) für das 3T Signal und 71 % (> 60 % ist CD-R Spezifikation) für das 11T Signal. Die Reflektivität im Groove und auf dem Land betrug vor dem Schreiben 72 % bzw. 75 %. Die Spezifikation für CD-R fordert > 65 %. Die molare Extinktion des Farbstoffs beträgt, gemessen in Benzylalkohol, ca. 100 000 1/(mol cm) bei einem  $\lambda_{\max}$  von 690 nm und ist damit deutlich niedriger als die in US 5124067 angegebene molare Extinktion von > 200000 1/(mol cm), die für einen Dye für optische Datenspeicher wünschenswert sein soll.

Patentansprüche

1. Optischer Datenträger enthaltend ein transparentes Substrat auf dessen Oberfläche eine beschreibbare Informationsschicht und gegebenenfalls eine Reflektionsschicht aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass in der beschreibbaren Informationsschicht mindestens ein Phthalocyaninfarbstoff der allgemeinen Formel I enthalten ist



10

worin

CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,

A für ein gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub> – Alkylen steht,

20

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> – Alkylen, insbesondere für substituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> – Hydroxyalkyl sowie für unsubstituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> – Alkyl stehen,  
 oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, z.B. S, N oder O enthält,

25

x für 2,0 bis 4,0 steht,

y für 0 bis 1,5 steht und

die Summe von x und y 2,0 bis 4,0 beträgt.

2. Optische Datenträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der beschreibbaren Informationsschicht Mischungen von Phthalocyaninfarbstoffen der allgemeinen Formel (I) enthalten sind.  
5
3. Verfahren zur Herstellung eines Formteils aus einem transparenten Substrat auf dessen Oberfläche eine beschreibbare Informationsschicht, enthaltend einen Farbstoff, aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff einen Phthalocyaninfarbstoff der allgemeinen Formel I enthält und mit einem Lösungsmittelgemisch gearbeitet wird  
10
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Komponente K1 des Lösungsmittelgemisches ausgewählt ist aus der Gruppe Benzylalkohol, essigsaurem Wasser oder fluorierter Alkoholen, bevorzugt 2,2,3,3,-Tetrafluorpropanol.  
15
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt der Farbstoff in Komponente K1 gelöst wird und in einem zweiten Schritt diese Lösung mit einer anderen Komponente K2 verdünnt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet von Alkoholen, Ether, Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Cellosolve, Ketonen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe gebildet von Methanol, Ethanol, Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Diacetonalkohol, Tetrachloroethan, Dichlormethan, Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methylcellosolve, Ethylcellosolve, 1-Methyl-2-propanol, Methylethylketon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, Hexan, Cyclohexan, Ethylcyclohexan, Oktan, Benzol, Toluol, Xylool.  
20  
25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die den Farbstoff enthaltende Informationsschicht durch Spin-Coating aufgebracht wird.
- 5      7. Verwendung von Sulfonsäureamidgruppen-haltigen Kupferphthalocyaninfarbstoffen der Formel I für optische Datenspeicher .

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 G11B7/24 C09B47/24 B41M5/26 C09B47/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G11B C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 10 917 A (PIONEER) 7 October 1993 (1993-10-07) page 4, line 10 - line 34; claims 1,2 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 389, 21 July 1993 (1993-07-21) & JP 05 069673 A (TAIYO YUDEN), 23 March 1993 (1993-03-23) abstract --- -/-	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI      Section Ch, Week 198837      Derwent Publications Ltd., London, GB;      Class E06, AN 1988-261810      XP002150757      &amp; JP 63 191690 A (TOSHIBA),      9 August 1988 (1988-08-09)      abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>EP 0 519 395 A (KODAK)      23 December 1992 (1992-12-23)      claims 1,2; example 2</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 5 489 330 A (K.WUNDERLICH)      6 February 1996 (1996-02-06)      claim 1</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 4 379 710 A (N.N.CRUNSE)      12 April 1983 (1983-04-12)      claim 1</p> <p>-----</p>	1

## ...ormation on patent family members

PCT/EP 00/04968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 4310917	A 07-10-1993	JP JP US	5278339 A 5278340 A 5424171 A		26-10-1993 26-10-1993 13-06-1995
JP 05069673	A 23-03-1993		NONE		
JP 63191690	A 09-08-1988		NONE		
EP 519395	A 23-12-1992	US CA DE DE JP	5248538 A 2070347 A 69223089 D 69223089 T 5185735 A		28-09-1993 19-12-1992 18-12-1997 10-06-1998 27-07-1993
US 5489330	A 06-02-1996	DE DE EP JP JP	4237545 A 59308069 D 0596383 A 2655804 B 7331106 A		11-05-1994 05-03-1998 11-05-1994 24-09-1997 19-12-1995
US 4379710	A 12-04-1983	US CA	4448722 A 1165760 A		15-05-1984 17-04-1984

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 7 G11B7/24 C09B47/24 B41M5/26 C09B47/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 G11B C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 10 917 A (PIONEER) 7. Oktober 1993 (1993-10-07) Seite 4, Zeile 10 - Zeile 34; Ansprüche 1,2 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 389, 21. Juli 1993 (1993-07-21) & JP 05 069673 A (TAIYO YUDEN), 23. März 1993 (1993-03-23) Zusammenfassung ---- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifehlhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Oktober 2000	08/11/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Vanhecke, H

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E06, AN 1988-261810 XP002150757 & JP 63 191690 A (TOSHIBA), 9. August 1988 (1988-08-09) Zusammenfassung ---	1
A	EP 0 519 395 A (KODAK) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) Ansprüche 1,2; Beispiel 2 ---	1
A	US 5 489 330 A (K.WUNDERLICH) 6. Februar 1996 (1996-02-06) Anspruch 1 ---	1
A	US 4 379 710 A (N.N.CROUNSE) 12. April 1983 (1983-04-12) Anspruch 1 -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 4310917 A	07-10-1993	JP	5278339 A		26-10-1993
		JP	5278340 A		26-10-1993
		US	5424171 A		13-06-1995
JP 05069673 A	23-03-1993	KEINE			
JP 63191690 A	09-08-1988	KEINE			
EP 519395 A	23-12-1992	US	5248538 A		28-09-1993
		CA	2070347 A		19-12-1992
		DE	69223089 D		18-12-1997
		DE	69223089 T		10-06-1998
		JP	5185735 A		27-07-1993
US 5489330 A	06-02-1996	DE	4237545 A		11-05-1994
		DE	59308069 D		05-03-1998
		EP	0596383 A		11-05-1994
		JP	2655804 B		24-09-1997
		JP	7331106 A		19-12-1995
US 4379710 A	12-04-1983	US	4448722 A		15-05-1984
		CA	1165760 A		17-04-1984